

SOLAR BATTERY

Publication number: JP61244076 (A)

Publication date: 1986-10-30

Inventor(s): NEZUKA NOBUTAKE +

Applicant(s): NEZUKA NOBUTAKE +

Classification:

- **international:** *H01L31/04; H01L31/0352; H01L31/07; H01L31/04; H01L31/0248; H01L31/06;* (IPC1-7): H01L31/04

- **European:** H01L31/0352C3; H01L31/07

Application number: JP19850086188 19850422

Priority number(s): JP19850086188 19850422

Also published as:

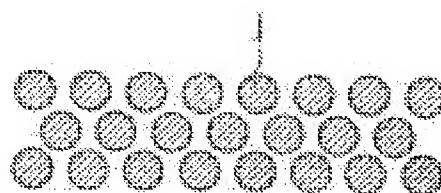
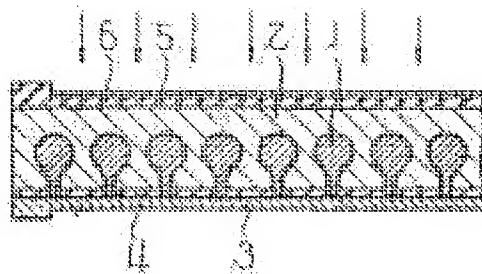
JP5050869 (B)

JP1835685 (C)

Abstract of JP 61244076 (A)

PURPOSE: To convert absorbed light wave energy into electrical energy efficiency by a method wherein independent fine particles with a typical diameter smaller than a light wavelength are substantially buried in a semiconductor which creates a Schottky barrier with those particles and a particle-semiconductor junction is formed.

CONSTITUTION: Metal fine particles 1 are buried in a semiconductor 2 independently one by one so as to form Schottky barrier junctions and these metal fine particles 1 are connected to an anode 3. An insulation layer 4 is inserted between the anode 3 and the semiconductor 2. A transparent cathode 5 is provided on the side opposite to the anode 3 and covered with a reflection preventing film 6.; If a light beam is applied from the side of the reflection preventing film 6, free electrons in the metal fine particle 1 absorb the light energy in the form of dipole transition and the absorbed energy is transferred to the electronic excitation state and the electrons with the energy higher than the Schottky barrier level flow into the side of the semiconductor 2. An electromotive force is generated between the metal fine particle 1 and the semiconductor 2 and taken out as a current to the external system by the electrode 5. With this constitution, a photoelectromotive force can be obtained with a high efficiency.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-244076

⑯ Int.Cl.⁴
H 01 L 31/04識別記号 庁内整理番号
6851-5F

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月30日

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 太陽光電池

⑮ 特願 昭60-86188

⑯ 出願 昭60(1985)4月22日

⑰ 発明者 根塚 信健 徳山市大字下上694番地の17

⑱ 出願人 根塚 信健 徳山市大字下上694番地の17

⑲ 代理人 弁理士 柏木 明

明細書

1. 発明の名称 太陽光電池

導体接合を形成したことを特徴とする太陽光電池。

2. 特許請求の範囲

1. 光の波長より小さい代表直径を有する一粒ずつ独立した微粒子を、その微粒子とショットキーフェル壁を発現する半導体の内部に実質的に埋め込んで、当該微粒子一半導体接合を形成したことを特徴とする太陽光電池。

2. 微粒子を金属微粒子としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の太陽光電池。

3. 微粒子をドープした半導体としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の太陽光電池。

4. 微粒子表面に金属またはドープした半導体を付着させたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の太陽光電池。

5. 光の波長より小さい代表直径を有する一粒ずつ独立した微粒子を、その微粒子とショットキーフェル壁を発現する半導体の内部に実質的に埋め込んで非常に薄い絶縁層を挿入した当該微粒子一半導体接合を形成したことを特徴とする太陽光電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、従来のPN接合等による光起電力効果とは異なる動作原理に基く構造の太陽光電池に関するものである。

金属は通常可視光を大部分反射して、殆んど吸収しない。しかしながら、金属も微粒子となり、その代表直径が光の波長より小さくなれば、金属微粒子内の伝導電子は光波といわゆるプラズマ振動を誘起して、可視光領域の光波エネルギーを共鳴的に吸収するようになる。なお、プラズマ振動は横波であるため、バルクの金属では光波を直接吸収することは無い。

さて、金属微粒子（以下、代表直径が光の波長より小さいものを指す）が単に雑然と自然のままに集合しているだけでは、このようにして折角吸収された光波エネルギーは熱エネルギーの姿となつて無駄に散逸してしまうだけである。

本発明の要旨は、この吸収された光波エネルギー

ーを有用な電気エネルギーに効率よく変換することにある。即ち、金属微粒子を一粒子ずつ隔離・独立させて、その金属とショットキー障壁を発現する半導体の内部に実質的に埋め込んだ構造で、当該金属微粒子一半導体の接合を形成させることにある。

まず、第1図および第2図にその構造の一例を示した。即ち、金属微粒子1を半導体2にショットキー障壁接合させてそれぞれ一粒ずつ独立させて埋め込み、これらの金属微粒子1を陽電極3に接続する。この陽電極3と前記半導体2との間に絶縁層4が挿入されている。また、他面には透明な陰電極5が設けられ、その表面は反射防止膜6で覆われている。この反射防止膜6側から照射光が照射されている。なお、絶縁層4と陽電極3とを透明材料で形成するとこの陽電極3側から光照射してもよい。このような構造の接合においては、金属微粒子1内の伝導電子が双極子遷移する形で光エネルギーが吸収されるために、吸収されたエネルギーは電子的励起状態(いわゆる熱い電

子)に対しても障壁であると同時に逆流防止弁の役割を演ずる。この場合、第3図に示すように金属微粒子1側は陽極に、N型半導体2側は陰極となる。

他方、P型半導体との接合の場合、ショットキー障壁は、P型半導体側でバンド間遷移によって発生した正孔に対して逆止弁の働きをするばかりではなく、金属微粒子側においてフェルミ準位(E_F)よりショットキー障壁値(ϕ_B)以上低下したエネルギー準位から遷移して E_F まで上昇した電子の残跡に発生した正電荷(ϕ_B 以上のエネルギーを有している)だけが乗り越えてP型半導体側に達し得る閑門となつている。

なお、本発明をより効果的にならしむる方法の1つとして、金属微粒子一半導体接合の間に酸化物膜等のトンネル注入可能な極く薄い絶縁層4を挿入したいわゆるMIS型のショットキー接合を用いることによって、開放電圧は大幅に改善され得る。これは、ダイオード暗電流を支配する多數キヤリア(N型のとき電子)が殆んど抑制された

子)に移ることになる。熱い電子の内、ショットキー障壁の高さ以上のエネルギーを有するものが、それを乗り越えて半導体2側に流入して、ここに金属微粒子1と半導体2との間に起電力が発生する。この両極に各々オーミック・コンタクト性でかつ光照射側には光透明性の電極5を取付けて電流を系外に取り出すようすれば、光電池を構成することが出来る。

更に、金属微粒子1を実質的に半導体2の内部に埋め込んだ構造としたことによって、金属微粒子1内部で全ての方向に運動している熱い電子は、殆んど散乱されることなく、ショットキー障壁を乗り越えて半導体2側に効率よく移動するようになる。なお、便宜上、N型半導体2との接合の場合について説明したがそれに限るものではない。N型半導体2との接合の場合、ショットキー障壁は、N型半導体2側でバンド間遷移によって発生した電子に対して一種の逆流防止弁として働くのは無論のこと、金属微粒子1側でフェルミ準位(E_F)附近からの遷移によって発生した熱い電

子)に対しても障壁であると同時に逆流防止弁の役割を演ずる。この場合、第3図に示すように金属微粒子1側は陽極に、N型半導体2側は陰極となる。

以下の説明において、便宜上N型半導体との接合を前提として記述するが、P型半導体との接合においても原理的に同様である。

本発明による接合においては、ショットキー障壁(ϕ_B と記す)は半導体2自身の禁制帯幅(E_g と記す)より通常小さな値である。短波長側の光波($h\nu > E_g$)は半導体2側でバンド間遷移によって吸収される。それに加えて、残りの光波($\phi_B < h\nu < E_g$)が金属微粒子1に吸収され、熱い電子となつてショットキー障壁を乗り越えるため、光電変換率はその分だけ大幅に向上することになる。第3図のエネルギー準位図に、これらをモデル的に示した。

なお、半導体2側での光吸収は、エネルギー・バンド屈曲部(空乏層)におけるものが有効であるから、半導体2の厚さは空乏層の幅の程度が望ましい。

通常のショットキー障壁型光電池においても、

(cm⁻¹)以上であつて、通常の半導体の光吸収率の $10^4 \sim 10^5$ (cm⁻¹)に匹敵する値である。

シリコン半導体と比較して、 $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$ 以上の長波長側において、金属微粒子1は極めて大きな吸収率を有している。

従つて、電圧は通常のショットキー型光電池とほぼ同程度であるが、電流が増大し、その結果変換効率は相当の向上が望める。

なお、金属微粒子1の大きさが増大して光の波長に近づくほど、プラズマ振動の放射減衰(散乱光)の増加による光吸収率の低下のため(文献1参照)金属微粒子1の代表直径は(1/4) λ_R 以下が望ましい。概ね、 $0.1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 程度である。

実施例2

金の微粒子とN型セレン化亜鉛(ZnSe)との接合による光電池。

実施例1において、以下の如く置き換えて同様に算出した。

$$\nu_t(\text{金}) = 0.591 \times 10^{13},$$

$$\nu_0(\text{金}) = 2.63 \times 10^{15},$$

を(文献2参照)、実施例1の式(3)および(4)に代入して、 ϵ_1 および ϵ_2 を算出した。また、

$$\epsilon_m(\text{ZnS}) = 8.3,$$

$$Eg(\text{ZnS}) = 3.6 \text{ eV},$$

$$\phi_B(\text{Cu} - \text{N型 ZnSe}) = 1.75 \text{ eV},$$

これらを用いて実施例1と同様に算出した。

$$\lambda(\mu\text{m}) 0.40 \quad 0.48 \quad 0.50 \quad 0.60$$

$$\gamma(\text{cm}^{-1}) 1.2 \times 10^5 \quad 1.9 \times 10^5 \quad 1.9 \times 10^5 \quad 7.3 \times 10^4$$

(共鳴波長)

$$\lambda(\mu\text{m}) 0.70 \quad 0.80 \quad 1.00$$

$$\gamma(\text{cm}^{-1}) 2.5 \times 10^4 \quad 1.3 \times 10^4 \quad 5.8 \times 10^3$$

吸収極大(共鳴波長)が短波長に片寄つているのが特徴である。

以上の各実施例において、非常に重要な特長は、通常のCu-ZnS(N型)ショットキー型接合においては $Eg(\text{ZnS})$ が過大のために光起電力は発生しないが、他方本発明による金属微粒子

$$\epsilon_m(\text{ZnSe}) = 8.1,$$

$$Eg(\text{ZnSe}) = 2.58 \text{ eV},$$

$$\phi_B(\text{Au} - \text{N型 ZnSe}) = 1.36 \text{ eV},$$

$$\lambda(\mu\text{m}) 0.45 \quad 0.50 \quad 0.60 \quad 0.67$$

$$\gamma(\text{cm}^{-1}) 0 \quad 1.1 \times 10^4 \quad 1.6 \times 10^4 \quad 4.6 \times 10^4$$

(共鳴波長)

$$\lambda(\mu\text{m}) 0.70 \quad 0.80 \quad 1.00$$

$$\gamma(\text{cm}^{-1}) 3.6 \times 10^4 \quad 1.3 \times 10^4 \quad 2.6 \times 10^4$$

実施例1と比較して、光吸収曲線は全体に約 $0.1 \mu\text{m}$ ほど短波長側に移動しているが、吸収率そのものには余り変化がない。

ZnSeによる $0.48 \mu\text{m}$ までの短波長側の吸収に引続いて、 $0.9 \mu\text{m}$ までの光波が吸収されて効率向上に寄与する。そのため、GaAs($Eg = 1.43 \text{ eV}$)並みの変換効率となり得る。

実施例3

銅の微粒子とN型硫化亜鉛(ZnS)との接合による光電池。

1とのショットキー型接合においては相当の効率で光起電力を発生し得ることである。

本発明は、上述のように構成したので、極めて効率の高い状態で光起電力を得ることができるものである。

4. 図面の簡単な説明

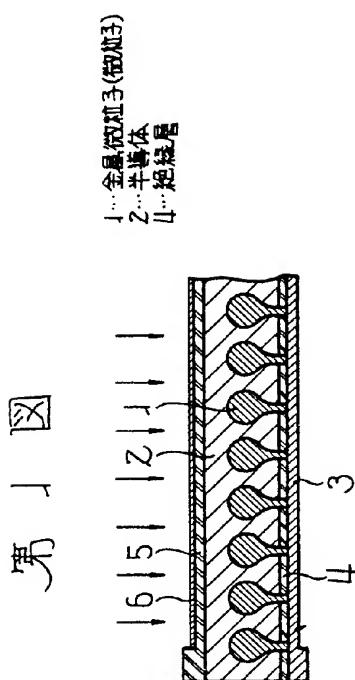
図面は本発明の一実施例を示すもので、第1図は縦断側面図、第2図は水平断面図、第3図は金属微粒子-N型半導体ショットキー障壁接合のエネルギー準位図である。

1…金属微粒子(微粒子)、2…半導体、4…絶縁層

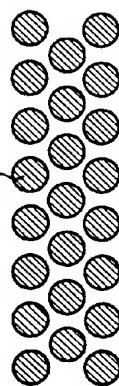
出願人 根塚信健

代理人 柏木

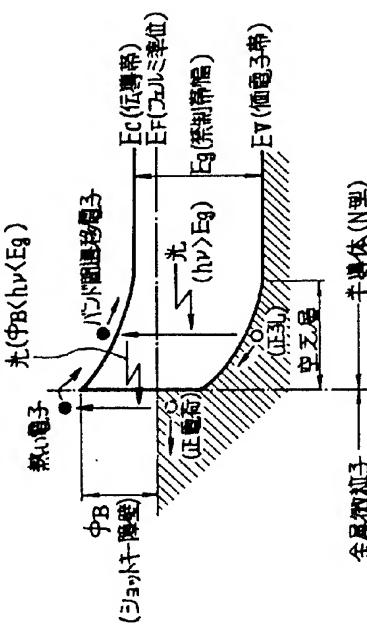
明
日本特許
公報
社
会
議
事
務
所



第2図



第3図



手続補正書(自発)

昭和60年 6月24日

特許庁長官 志賀 学 殿



特願昭60-86188号補正書

この出願に関し、明細書中の記載を下記のように補正する。

記

1. 事件の表示

特願昭60-86188号

2. 発明の名称

太陽光電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県徳山市大字下上694番地の17

氏名 根 塚 信 健

4. 代理人

〒107

住所 東京都港区南青山5丁目9番15号
共同ビル(新青山) 電話 409-4535

氏名 7211 弁理士 柏 木 明



5. 補正命令の日付

なし

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

別紙のとおり

